

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-077433
(43)Date of publication of application : 11.03.2004

(51)Int.CI.

G01J 1/02
H01L 31/0248

(21)Application number : 2002-241847

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 22.08.2002

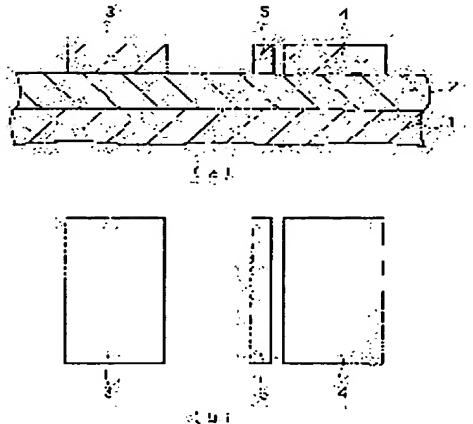
(72)Inventor : HAYASHI KAZUYUKI
YOKOTA YOSHIHIRO
TACHIBANA TAKESHI
TAKAMATSU HIROYUKI
INOUE KENICHI

(54) DIAMOND FILM ULTRAVIOLET SENSOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a diamond film ultraviolet sensor for accurately correcting sensor output and stably detecting and measuring light in the ultraviolet region over a long period.

SOLUTION: A polycrystal diamond layer 2 is formed on a substrate 1. A first electrode 3 and a second electrode 4 for impressing an external electric field and a third electrode 5 for trapping carriers are formed on the polycrystal diamond layer 2. A voltage is impressed between the first electrode 3 and the second electrode 4, an external electric field is impressed on the polycrystal diamond layer 2 as an ultraviolet detecting layer, and an intermediate potential between the first electrode 3 and the second electrode 4 such as a ground potential is provided for the third electrode 5. Since the third electrode 5 traps carriers by this, it is possible to prevent the carriers from being trapped in trap levels present in grain boundaries. Therefore, it is possible to prevent output instability such as sensor output response delay caused by the carriers trapped in the trap levels.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

[rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-77433
(P2004-77433A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.C1.⁷G01J 1/02
H01L 31/0248

F 1

G01J 1/02
H01L 31/08

テーマコード(参考)

2G065
5F088

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号
(22) 出願日特願2002-241847 (P2002-241847)
平成14年8月22日 (2002.8.22)

(71) 出願人 000001199
株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区臨浜町二丁目10番2
6号

(74) 代理人 100090158
弁理士 藤巻 正憲

(72) 発明者 林 和志
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 横田 嘉宏
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 橋 武史
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
最終頁に続く

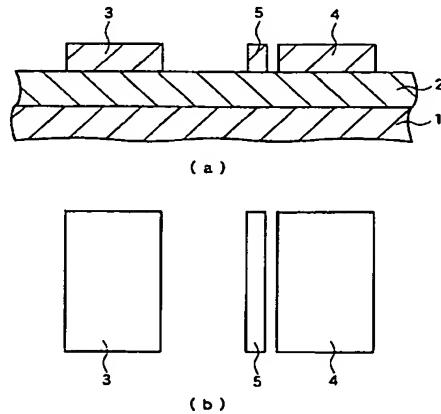
(54) 【発明の名称】ダイヤモンド膜紫外線センサ

(57) 【要約】

【課題】センサ出力を高精度に補正し、紫外光領域の光を長期間に亘って安定して検出し、測定できるダイヤモンド膜紫外線センサを提供する。

【解決手段】基板1上に多結晶ダイヤモンド層2が形成されており、この多結晶ダイヤモンド層2上には、外部電界印加用の第1電極3及び第2電極4と、キャリア捕獲用の第3電極5とが形成されている。そして、第1電極3と第2電極4との間に電圧を印加して、紫外線検出層としての多結晶ダイヤモンド層2に外部電界を印加し、第3電極5に第1電極3と第2電極4との間の中間の電位、例えば接地電位を与える。これにより、第3電極5がキャリアを捕獲するため、結晶粒界に存在する捕獲準位でのキャリアの捕獲は防止される。よって、捕獲準位に捕らえられたキャリアが原因となるセンサ出力応答遅延等の出力の不安定を防止することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、この基板上に形成された多結晶ダイヤモンドからなる紫外線検知層と、この紫外線検知層に接するように形成された少なくとも1組の第1乃至第3の電極と、を有し、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧を印加して発生した光電流により紫外線を検知するものであり、前記第3電極は前記第1電極と前記第2電極との間に配置され、前記第3電極には前記第1電極と前記第2電極との中間の電位が印加されていることを特徴とするダイヤモンド膜紫外線センサ。

【請求項 2】

基板と、この基板上に形成された多結晶ダイヤモンドからなる紫外線検知層と、この紫外線検知層に接するように形成された第1及び第2の電極と、を有し、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧を印加して発生した光電流により紫外線を検知するものであり、少なくとも、前記光電流が流れる領域には、不純物が $1 \times 10^{-8} / \text{cm}^3$ 以下のドーピング量でドーピングされていることを特徴とするダイヤモンド膜紫外線センサ。

10

【請求項 3】

前記ドーピングの不純物は、ボロン、リン、イオウ及びシリコンからなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載のダイヤモンド膜紫外線センサ。

【請求項 4】

前記紫外線検知層の多結晶ダイヤモンドは、前記基板上に表面に(100)面が配向するように形成されていることを特徴とする請求項2又は3に記載のダイヤモンド膜紫外線センサ。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外光領域の光を検出及び測定するためにダイヤモンド薄膜を用いて製造した半導体センサに関する。特に、太陽光等の可視光領域の光による影響を受けることなく紫外光領域の光を長期間に渡って安定して検出及び測定することを可能とする、ダイヤモンド薄膜を用いて紫外光を検出するダイヤモンド膜紫外線センサに関する。

【0002】

30

【従来の技術】

従来、紫外光領域の光、特に波長の短い250nm以下の紫外光は、工業的に用いられることが少なかった。しかし、近年の科学技術の発達にともない、より短い波長領域の紫外光を工業目的で使用する場面が増えている。例えば、殺菌及びオゾン洗浄等では、250nm近傍領域及びそれ以下の波長領域の紫外光が用いられている。また、次世代以降の超LSIを製造するために必要な微細加工技術では、ArFレーザーをはじめとする200nmより短い波長領域の紫外光がフォトリソグラフィ工程に適用され始めている。さらに、CD及びDVD等の記録媒体の製造においても、記録密度を増大させることを目的として、可視光領域よりも短い波長の光を書き込み及び読み出しに用いる技術が検討されている。

40

【0003】

上記のように、紫外光領域の光を工業的に利用する機会が増すにしたがい、この波長領域の光、特に250nm以下の短波長領域の紫外光を高い再現性で観測する手段の重要性が増している。

【0004】

紫外光等の可視光より短い波長領域の光を検出及び測定する場合、一般に太陽光等の可視光は誤動作の原因となる。よって、可視光に対して不感である観測手段が望まれる。また、紫外光領域の光はエネルギーレベルが高いため、再現性良く安定した観測を長期間に渡って可能とするには、高い耐久性を有する観測手段が必要である。

【0005】

50

ダイヤモンド薄膜は、機械的及び化学的耐久性並びに耐熱性に優れ、かつバンドギャップの広い半導体としての性質を有することから、低成本で信頼性の高い紫外光検出用の半導体センサを実現するための材料として有望である。従来の光電管等を用いたセンサでは複雑な回路構成が必須であったが、ダイヤモンド薄膜を用いた半導体センサではその必要性がなく、小型化及び軽量化が容易である。また、シリコン等のバンドギャップの狭い半導体と波長フィルタを組み合わせた従来の半導体センサ素子よりも高い耐久性を期待できる。

【0006】

ダイヤモンド薄膜を用いた紫外光検出用の半導体センサの従来技術としては、Diamond and Related Materials, Vol. 7, p 513 (1998) 10) に記載の Robert D. McKeag 等による試作例及び同 Vol. 10, p 698 (2001) に記載の R. Di Benedetto 等による試作例が公知である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ダイヤモンド薄膜を用いた紫外光検出用の半導体センサを工業的に製造する場合、コストを抑えるためにダイヤモンドの多結晶薄膜を用いて、その表面上に1対のくし型電極を形成した構造を採用することが多い。このような構造では複数の結晶粒界が電極間に存在することになるため、紫外光等の照射によって生成した電子-正孔対が、結晶粒界に存在する捕獲準位に捕らえられてしまう。その結果、特に紫外光等の照射の開始及び遮断直後には、照度に比例した光電流が流れ難くセンサ出力が不安定になるために、正確な照射量を観測することが難しくなる。

【0008】

例えば、MacKeag 等が試作した紫外光センサでは、観測すべき紫外光の照射を開始した後と、停止した後に、数秒から数十秒間にわたる光電流の変動が認められ、実際の照度を正確に観測できていない。この光電流の変動は、ダイヤモンドの結晶粒径と電極間隔との相対的距離の違いによって異なる挙動を示す等、極めて不安定である。このような光電流の変動を抑制するために、メタン雰囲気中での熱処理等のセンサ製造後の追加工程による改善方法が提案されている。しかし、このような処理は、アモルファスカーボン等のダイヤモンド構造ではない炭素性物質等をセンサ表面に形成する可能性があり、耐久性の劣化等の悪影響が懸念される。また、高温での長時間に渡る表面処理は、センサ特性の製品間での再現性を損なうばかりではなく、製造コストを押し上げる要因ともなるので、工業製品に適用する工程としては好ましくない。

【0009】

一方、Benedetto 等は、ダイヤモンド薄膜表面に形成するくし型電極の材質によってセンサ特性が変化するという実験結果から、紫外光照射時に電極下領域で形成される空間電荷がセンサ特性に影響を及ぼす可能性を示唆している。しかし、光電流が変動する原因是十分に解明されておらず、従って、紫外光の照度を正確に検出することができるダイヤモンド薄膜半導体センサの開発が要望されている。

【0010】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、紫外光領域の光を長期間にわたって安定して検出し、測定することができるダイヤモンド膜紫外線センサを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るダイヤモンド膜紫外線センサは、基板と、この基板上に形成された多結晶ダイヤモンドからなる紫外線検知層と、この紫外線検知層に接するように形成された少なくとも1組の第1乃至第3の電極と、を有し、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧を印加して発生した光電流により紫外線を検知するものであり、前記第3電極は前記第1電極と前記第2電極との間に配置され、前記第3電極には前記第1電極と前記第2電極との中間の電位が印加されていることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0012】

本発明においては、紫外光等の照射光を検出する多結晶ダイヤモンド層表面に、外部電界の印加及びセンサ出力の検出を担う第1電極及び第2電極の他に、捕獲準位の存在する結晶粒界に到達可能なキャリアを捕獲するための第3電極を設けている。この第3電極がキャリアを捕獲するため、結晶粒界に存在する捕獲準位でのキャリアの捕獲は防止される。よって、捕獲準位に捕らえられたキャリアが原因となるセンサ出力応答遅延等の従来技術の欠点を解消することができる。

【0013】

また、本発明においては、第3電極で捕獲するキャリアの種類に応じて各電極に印加する電圧を、▲1▼第3電極への印加電圧を第2電極への印加電圧よりも大きくし、第1電極への印加電圧を第3電極への印加電圧より極めて大きくするか、又は、▲2▼第3電極への印加電圧を第1電極への印加電圧よりも大きくし、第2電極への印加電圧を第3電極への印加電圧より極めて大きくすると良い。これにより、キャリアを捕獲するための電位差よりも、信号を取り出すための電位差を大きくすることができ、充分なセンサ出力を得るために必要なキャリアを各電極に高電界で引き込むことが可能となる。よって、センサ出力を安定させることができる。

10

【0014】

本発明に係る他のダイヤモンド膜紫外線センサは、基板と、この基板上に形成された多結晶ダイヤモンドからなる紫外線検知層と、この紫外線検知層に接するように形成された第1及び第2の電極と、を有し、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧を印加して発生した光電流により紫外線を検知するものであり、少なくとも、前記光電流が流れる領域には、不純物が $1 \times 10^{-8} / \text{cm}^3$ 以下のドーピング量でドーピングされていることを特徴とする。

20

【0015】

本発明においては、多結晶ダイヤモンドに不純物を導入した多結晶ドープダイヤモンド層を紫外線検知層として使用するため、ダイヤモンド結晶粒内に捕獲準位が生成し、キャリアの寿命が短くなる。よって、比較的結晶性の良好なダイヤモンド結晶粒内においてもキャリアの移動が抑制され、キャリアが結晶粒界に到達して捕獲準位に捕らえられることを防ぐことができる。従って、捕獲準位に捕らえられたキャリアが原因となるセンサ出力応答遅延等の従来技術の欠点を解消することができる。また、本発明においては、導入する不純物の濃度を $1 \times 10^{-8} / \text{cm}^3$ 以下に限定している。これ以上の不純物濃度では多結晶ドープダイヤモンド層の電気抵抗が低くなりすぎ、外部電界を印加した時に電極間にリーク電流が流れ、光導電効果を利用した半導体センサとして動作しなくなる。不純物濃度が $1 \times 10^{-8} / \text{cm}^3$ 以下である場合には、導入した不純物元素が電気的に活性化されてドナー又はアクセプタとして機能するに至っても、ダイヤモンド結晶粒内に存在する結晶欠陥によって補償され、リーク電流が流れない抵抗値を保つことができる。

30

【0016】

また、本発明に係るダイヤモンド膜紫外線センサにおいて、前記ドーピングの不純物は、ボロン、リン、イオウ及びシリコンからなる群から選択された少なくとも1種を用いることができる。

40

【0017】

これらの不純物は、工業的に利用可能な気相合成技術で使用できるガスによって導入されるので、多結晶ドープダイヤモンド層中の不純物元素の濃度を正確に制御することが容易である。

【0018】

また、本発明に係るダイヤモンド膜紫外線センサにおいて、前記紫外線検知層の多結晶ダイヤモンドは、前記基板上に表面に(100)面が配向するように形成されていることが望ましい。

【0019】

このように、多結晶ドープダイヤモンド層を高配向性とすることにより、結晶面方位が基

50

板に対してそろっているため、ダイヤモンド結晶粒径を容易に制御できる。また、ダイヤモンド結晶粒界と各電極との距離を制御することも容易である。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態に係るダイヤモンド膜紫外線センサについて、添付の図面を参照して具体的に説明する。図1(a)は本発明の第1の実施形態に係る多結晶ダイヤモンド層を用いたダイヤモンド膜紫外線センサを示す断面図であり、図1(b)はその平面図である。本実施形態においては、基板1上に多結晶ダイヤモンド層2が形成されており、この多結晶ダイヤモンド層2上には、外部電界印加用の第1電極3及び第2電極4と、キャリア捕獲用の第3電極5とが形成されている。第1電極3、第2電極4及び第3電極5は、いずれも矩形状をなし、第1電極3及び第2電極4はほぼ同一の面積を有し、第3電極5は幅が狭く、第1電極3と第2電極4との間の第2電極5に近い領域に形成されている。

【0021】

このように構成されたダイヤモンド膜紫外線センサにおいては、第1電極3と第2電極4との間に電圧を印加して、紫外線検出層としての多結晶ダイヤモンド層2に外部電界を印加し、第3電極5に第1電極3と第2電極4との間の中間の電位、例えば接地電位を与える。これにより、第3電極5がキャリアを捕獲するため、結晶粒界に存在する捕獲準位でのキャリアの捕獲は防止される。よって、捕獲準位に捕らえられたキャリアが原因となるセンサ出力応答遅延等の出力の不安定を防止することができる。

【0022】

本発明のようなダイヤモンド膜紫外線センサは、光導電効果により紫外光の照度に比例して生成する光電流を、外部電界を印加してセンサ出力として外部に取り出すことによって、観測対象の紫外光を検出し、測定する。この場合に、紫外光により励起された電子及び正孔がセンサに印加された電界によって電極に導かれる過程で、一旦捕獲準位に捕獲され、その後、熱的に再励起されることによって、従来のようなセンサ出力の変動が生じる。そして、低コスト化のために、気相合成により形成された多結晶ダイヤモンド薄膜は、結晶粒界を高密度に有し、また、キャリアの寿命が長く、その消滅までに十分な距離を移動できる。このため、多結晶ダイヤモンド層を紫外線検知層とする場合は、粒界部に存在する高密度な深い準位のために、センサの出力の変動が大きくなる。特に、電極間距離が結晶粒の粒径と同じオーダーとなるにつれて影響が顕著であり、秒単位を超える明らかなテールが観測されることになる。

【0023】

このように、結晶粒界を高密度に有する多結晶ダイヤモンド薄膜では、キャリアの寿命は結晶粒界に高密度に存在する捕獲準位まで移動し到達するのに十分な長さであり、多結晶ダイヤモンド薄膜を用いた紫外光センサにおける光電流の変動は、測定対象である紫外光等の光の照射によって生成した電子-正孔対が、外部電界の存在下で各極性に従った電極にキャリアとして移動する過程で捕獲準位に捕らえられることと、その後の熱励起で再放出されることが原因である。

【0024】

しかし、本実施形態においては、第1電極3及び第2電極4に加えて、それらの電極の電位の中間の電位を有する第3電極5を、第1電極3と第2電極4との間に配置したので、粒界にまで達する寿命が長いキャリアを捕獲することができる。これにより、センサ出力の変動を防止することができる。

【0025】

以上の本発明の作用効果について更に詳細に説明する。図4及び図5は、従来の紫外光センサでの不安定な出力特性を説明するために模式的に描いたダイヤモンド半導体のバンド構造である。図4(a)は、正孔を捕獲する浅い準位と電子を捕獲する深い準位が存在する場合のバンド構造である。このようなバンド構造を有する半導体に、バンドギャップよりもエネルギー値の高い紫外光等のような光を照射すると、光導電効果による電子-正孔

10

20

30

40

50

対が半導体内部に生成する。これらの電子又は正孔は、電極間に印加した外部電界によって各電極に向かって移動し、その過程で生成するキャリア（電子又は正孔）の一部が捕獲準位に捕獲される。捕獲準位密度に対して紫外光等の照度が充分な場合には、図4（b）に示すように、捕獲準位の全てが直ちに捕獲されたキャリアで埋まり、図4（c）、図5（a）及び（b）に示すように、捕獲されずに各電極に到達できたキャリアの数に応じた光電流が、照射光の強度を示すセンサ出力として観測されることになる。図8に示す出力Aは、このような場合のセンサ出力の例である。図4（c）に相当する状態、即ち紫外光等の光の照射を開始した直後の $T = T_1$ でセンサ出力が飽和しており、センサ出力の応答が素早く良好である。

【0026】

10

以上の例は、捕獲準位密度に対する紫外光等の照度が充分で捕獲準位が直ちにキャリアで埋まる場合である。一方、図6及び図7は、紫外光等の照度が捕獲準位密度に対して充分ではない場合を示す。図6（a）は正孔を捕獲する浅い準位と電子を捕獲する深い準位が存在する場合のバンド構造である。光導電効果によって生成する電子-正孔対の数は紫外光等の照射光の強度に比例する。よって、図6（b）に示すように、捕獲準位密度は電子-正孔対生成密度を上まわるため、これらのキャリアで捕獲準位の全てを紫外光等の照射開始直後に埋めることができない。従って、図6（c）、図7（a）及び（b）に示すように、捕獲準位が完全にキャリアで埋まるまでは、捕獲を免れたキャリアが各電極に到達してセンサ出力として観測される。これが紫外光等の照射開始後に観察されるセンサ出力の応答遅延の原因である。図8に示す出力Bは、このような場合のセンサ出力の例である。この出力Bは、紫外光の照射開始後に、徐々にセンサ出力が増大し、図7（b）の状態に相当する照射経過時間 $T = T_3$ に至るまで、センサ出力が飽和せずに応答遅延が著しい。

20

【0027】

図8の出力A及び出力Bのいずれのセンサ出力例においても、センサ出力は紫外光等の光を遮断した後に直ちにはゼロとならない。センサ出力は、光遮断直後に急速に減少し、その後に指数関数的に漸減していく。このセンサ出力の急減は、伝導帯に存在する電子及び価電子帯に存在する正孔が照射光の遮断後も外部電界により電極まで到達したり、再結合により消滅したりするために、光電流として観察されるキャリアが急激に減少するためである。また、センサ出力が急減した後の漸減は、捕獲準位に捕われていたキャリアが熱励起されて各エネルギー準位に固有の時定数で徐々に再放出されるためである。

30

【0028】

低コストで信頼性の高い紫外光検出用の半導体センサを実現するための材料として有望視されている多結晶ダイヤモンド薄膜では、結晶粒界密度が極めて高い。よって、この多結晶ダイヤモンド薄膜を用いたダイヤモンド膜紫外線センサでは、この密度の高い結晶粒界にキャリアを捕獲する深い準位が同じく高密度に存在することになる。このため、上記で詳述したセンサ出力応答特性の不良が無視できないレベルとなり、観測すべき紫外光等の光の実照度を反映しなくなる。特に、紫外光等の光の照射を遮断した後に現れる数十秒に渡るセンサ出力の指数関数的漸減現象が著しくなる。

40

【0029】

上記の現象は、外部電界を印加するための電極間距離が各ダイヤモンド結晶粒の粒径と近似した場合に、より顕著となる。これは、結晶性が比較的良好でキャリア移動度が高い結晶粒内を速い速度でキャリアがドリフトするために、捕獲準位が高密度に存在する結晶粒界に容易に到達して捕獲されたものが、照射遮断後に熱励起により再放出されて再び外部電界に従ってドリフトする結果、遅れて電極に到達するためである。

【0030】

50

以上詳述したように、多結晶ダイヤモンド薄膜内部でのキャリアの挙動と、この多結晶ダイヤモンド薄膜を用いたダイヤモンド膜紫外線センサの出力応答特性との関係を詳細に考察した結果、観測すべき光の実照度を反映するようにセンサ出力を高精度に補正し、紫外光等の光を安定して検出及び測定できるようにするためには、ダイヤモンド結晶粒界への

キャリア流入の抑制が有効な手段である。

【0031】

また、本発明においては、第3電極で捕獲するキャリアの種類に応じて各電極に印加する電圧を、▲1▼第3電極への印加電圧を第2電極への印加電圧よりも大きくし、第1電極への印加電圧を第3電極への印加電圧よりも極めて大きくするか、又は、▲2▼第3電極への印加電圧を第1電極への印加電圧よりも大きくし、第2電極への印加電圧を第3電極への印加電圧よりも極めて大きくすることが好ましい。これにより、キャリアを捕獲するための電位差よりも、信号を取り出すための電位差を大きくすることができ、充分なセンサ出力を得るために必要なキャリアを各電極に高電界で引き込むことが可能となる。よって、センサ出力を安定させることができる。

10

【0032】

なお、本発明においては、電極自体の形状は特に限定されるものではなく、直線状、同心円状、くし型状等のどのような形状であってもよい。図2は電極の形状の変形例を示す平面図である。図2に示す電極形状は、第2電極4を円形に形成し、第3電極5をこの第2電極4を取り囲むリング状に形成し、更に、第1電極3を第3電極5を取り囲む一部切欠リング状に形成したものである。

【0033】

また、第3電極の位置を、この電極で捕獲されるキャリアが到達する電極の方向へ、例えば電子を捕獲する場合には正極の方へ近付けることにより、被測定光を検出する多結晶ダイヤモンド層表面の有効測定面積を大きく減らすことなく安定したセンサ出力を得ることが可能となる。

20

【0034】

更に、電極材質についても特に限定されるものではなく、電極材料として従来使用されている公知のすべての物質を使用することができる。

【0035】

本実施形態に係るダイヤモンド膜紫外線センサは、以下に示す方法で製造することができる。先ず、公知のバイアス印加法により高抵抗シリコン基板1上にダイヤモンド核を生成した後、プラズマCVD法によりメタン及び水素の混合ガスを原料ガスとして用いて例えば12時間に亘ってダイヤモンド層を堆積させ、多結晶ダイヤモンド層2を形成する。得られる高配向性の多結晶ダイヤモンド層2は、例えば、その膜厚が10μmで、表面に現れた(100)面の結晶粒径が2μmから5μmである。次に、この多結晶ダイヤモンド層2の表面に付着したダイヤモンド以外の炭素成分を除去するために、重クロム酸溶液で洗浄し、次いで硫酸で洗浄してから純水で充分にすすぐ。その後、フォトリソグラフィ技術により、フォトレジストで直線形状の電極の反転パターンを形成する。これにマグネットロンスパッタ法によって白金を蒸着し、リフトオフして各電極3、4、5を形成する。これらの電極間隔は、例えば、第1電極3と第3電極5との間が20μm、第3電極5と第2電極4との間が5μmである。このシリコン基板1をチップ状に切断し、ハーメティックシール上に固定し、金線を用いてリードフレームにワイヤボンディングすることによって、本実施形態に係るダイヤモンド膜紫外線センサが製造される。

30

【0036】

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。図3は本第2実施形態のダイヤモンド膜紫外線センサを示す断面図である。本第2実施形態においては、基板1上に、多結晶ダイヤモンド層2が形成されており、この多結晶ダイヤモンド層2上に第1電極3及び第2電極4が適長間隔をおいて形成されている。

40

【0037】

多結晶ダイヤモンド層2は紫外線検知層であり、第1の電極3と第2の電極4との間に電圧を印加して発生した光電流により紫外線を検知する。この場合に、多結晶ダイヤモンド層2における少なくとも第1の電極3と第2の電極4との間で光電流が流れる領域は、不純物が $1 \times 10^{-8} / \text{cm}^3$ 以下のドーピング量でドーピングされている。このドーピング不純物は、ボロン、リン、イオウ及びシリコンからなる群から選択された少なくとも1

50

種である。これらの不純物は、工業的に利用可能な気相合成技術で使用できるガスによって導入されるので、多結晶ドープダイヤモンド層中の不純物元素の濃度を正確に制御することができる。

【0038】

本発明においては、多結晶ダイヤモンドに不純物を導入した多結晶ドープダイヤモンド層2を紫外線検知層として使用するため、ダイヤモンド結晶粒内に捕獲準位が生成し、キャリアの寿命が短くなる。よって、比較的結晶性の良好なダイヤモンド結晶粒内においてもキャリアの移動が抑制され、キャリアが結晶粒界に到達して捕獲準位に捕らえられることを防ぐことができる。従って、捕獲準位に捕らえられたキャリアが原因となるセンサ出力応答遅延等の従来技術の欠点を解消することができる。

10

【0039】

また、導入する不純物の濃度は $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下であるので、多結晶ドープダイヤモンド層の電気抵抗が低くなりすぎることはない。このため、外部電界を印加したときに電極間にリーク電流が流れ、光導電効果を利用した半導体センサとして動作しなくなることはない。不純物濃度が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下である場合には、導入した不純物元素が電気的に活性化されてドナー又はアクセプタとして機能するに至っても、ダイヤモンド結晶粒内に存在する結晶欠陥によって補償され、リーク電流が流れない抵抗値を保つことができる。

【0040】

また、前記紫外線検知層の多結晶ダイヤモンド層2は、その表面に(100)面が配向するように基板1上に形成されていることが望ましい。このように、多結晶ドープダイヤモンド層を高配向性とすることにより、結晶面方位が基板に対してそろっているため、ダイヤモンド結晶粒径を容易に制御できる。また、ダイヤモンド結晶粒界と各電極との距離を制御することも容易である。

20

【0041】

本実施形態に係るダイヤモンド膜紫外線センサは、上記の第1の実施形態に係るセンサと同様に製造できる。但し、プラズマCVD法による12時間のダイヤモンド層2の堆積工程において、最後の2時間はメタンと水素を混合した原料ガスに、ジボラン、硫化水素、フォスフィン、シラン等の不純物導入用のガスを添加する。得られる高配向性の多結晶ドープダイヤモンド層2は、その膜厚が $5 \mu\text{m}$ で、表面に現れる(100)面の結晶粒径が $2 \mu\text{m}$ から $5 \mu\text{m}$ である。不純物導入用の添加ガスによる表面形状の大きな変化はない。また、フォトリソグラフィ技術によって形成する電極形状は、くし型で対向する外部電界印加用の第1電極3と第2電極4のみである。

30

【0042】

なお、この多結晶ドープダイヤモンド層を成長させるための基板自体の材質は特に限定されるものではないが、基板に対して結晶軸方向に(100)面で配向した高配向性の多結晶ダイヤモンドを成長させるためには、同じ(100)面を有する単結晶シリコン基板を用いるのが好適である。また、電極自体の形状も特に限定されるものではないが、電極幅が $1 \mu\text{m}$ から $50 \mu\text{m}$ 程度で、電極間隔が $1 \mu\text{m}$ から $50 \mu\text{m}$ 程度のくし型状であることが望ましい。この高配向性の多結晶ドープダイヤモンド層は、その膜厚が $1 \mu\text{m}$ から $40 \mu\text{m}$ 程度であることが望ましく、配向した結晶粒の粒径も同じく $1 \mu\text{m}$ から $40 \mu\text{m}$ 程度であることが望ましい。

40

【0043】

【実施例】

以下、本発明の実施例について、具体的に説明する。

【0044】

図9は、ダイヤモンド膜紫外線センサの出力特性評価に使用する装置を示すブロック図である。ランプ7はランプ電源6により給電されて紫外光8を発光する。このランプは、例えば、浜松ホトニク製重水素ランプ7(型式: L7293)である。紫外光8は、ダイヤモンド膜紫外線センサ9により検出され、入射紫外光の強度が電気信号に変換されてセン

50

サアンプ10に入力される。この紫外光検出電流はセンサアンプ10で増幅され、デジタルマルチメータ11で電圧値として表示される。これにより、紫外光を測定することができる。

【0045】

「実施例1」

先ず、第1実施形態の紫外線センサを前述のようにして製造し、図9に示す装置で紫外光を測定した。高配向性の多結晶ダイヤモンド層2は、その膜厚が10μmで、表面に現れた(100)面の結晶粒径が2μmから5μmである。また、電極間隔は、第1電極3と第3電極5との間が20μm、第3電極5と第2電極4との間が5μmである。第1電極3に-20Vを、第2電極4に+5Vを印加し、第3電極5を接地電位に接続して、第1電極3と第2電極4との間に流れた光電流を、図9に示すようにしてデジタルマルチメータ11で観察した。また、比較例1として、第1電極3と第2電極4のみが形成された紫外線センサを製造し、第1電極3にマイナスの電圧を、第2電極4に0Vの電圧を印加したときに、第1電極3と第2電極4との間に流れた光電流を同様に観察した。

10

【0046】

図10は、上記の本実施例1及び比較例1でのセンサ出力特性を示すグラフである。実施例1に係る紫外線センサは、照射紫外光の断続をほぼ正確に反映しているのに対し、比較例1では照射の断続に対する出力応答の遅れが著しく、照度も正確に反映できていない。

【0047】

20

次に、第2実施形態のダイヤモンド膜紫外線センサによる実施例2の試験結果について説明する。下記表1は、多結晶ドープダイヤモンド層2中の不純物濃度同定結果及びセンサ製造条件を示す。なお、多結晶ドープダイヤモンド層2中の不純物濃度は、各センサと同じ条件で堆積したダイヤモンド薄膜の試料に2次イオン質量分析法(SIMS)を適用することで同定した。また、センサ特性評価には実施例1と同様に図9の装置を使用した。但し、第1電極3と第2電極4との間に15Vのバイアス電圧を印加し、一定の照度の紫外光を10分間にわたってセンサ表面に照射してから遮断し、センサ出力としての電圧値が1/eに減衰するまでの時間を時定数として計測した。

【0048】

30

本実施例に係る多結晶ドープダイヤモンド層2を用いたダイヤモンド膜紫外線センサでは、時定数が著しく減少しており、センサ出力応答特性を大幅に改善することができた。また、紫外光を照射していない時の光電流、即ち、暗電流は充分に低いレベルであり、本実施例では太陽光等の可視光領域の光による影響が無視できるレベルであった。

【0049】

【表1】

添加ガス種	添加ガス濃度 (ppm)	不純物濃度 (cm ⁻³)	暗電流 (pA)	センサ出力 (μA)	時定数 (秒)
ジボラン	1	5×10^{17}	350	5	5
ジボラン	5	2×10^{18}	$5 \mu\text{A}$	動作せず	—
ジボラン	40	1×10^{19}	$70 \mu\text{A}$	動作せず	—
硫化水素	100	2×10^{17}	30	1	1
硫化水素	100	5×10^{17}	65	0.7	3
ジボラン	20				
フオスフィン	10	1×10^{16}	15	0.1	15
シラン	100	2×10^{16}	40	0.5	6
なし (比較例)	0	—	35	8	300

10

20

【0050】

【発明の効果】

以上に詳細に説明したように本発明によれば、紫外線検知層としての多結晶ダイヤモンド層の結晶粒界へのキャリア流入を抑制することができ、この結晶粒界へのキャリア流入に起因するセンサ出力の不安定を著しく改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態に係るダイヤモンド膜紫外線センサを示す図である。

【図2】本発明の第1実施形態に係るダイヤモンド膜紫外線センサの電極形状の変形例を示す図である。

30

【図3】本発明の第2実施形態に係るダイヤモンド膜紫外線センサを示す図である。

【図4】(a)乃至(c)は、ダイヤモンド膜紫外線センサでの出力特性を説明するためのダイヤモンド半導体のバンド構造図である。

【図5】(a)及び(b)は、同じく、ダイヤモンド膜紫外線センサでの出力特性を説明するために模式的に描いたダイヤモンド半導体のバンド構造図である。

【図6】(a)乃至(c)は、紫外光センサでの不安定な出力特性を説明するためのダイヤモンド半導体のバンド構造図である。

【図7】(a)及び(b)は、紫外光センサでの不安定な出力特性を説明するためのダイヤモンド半導体のバンド構造図である。

【図8】ダイヤモンド膜紫外線センサでの光照射時間に対するセンサ出力応答の例を示すグラフである。

40

【図9】ダイヤモンド膜紫外線センサの出力特性評価に使用した装置を示すブロック図である。

【図10】本発明の第1実施形態の実施例1のダイヤモンド膜紫外線センサの入射光に対するセンサ出力例を示した図である。

【符号の説明】

1a, 1b; 電極1

2a, 2b; 電極2

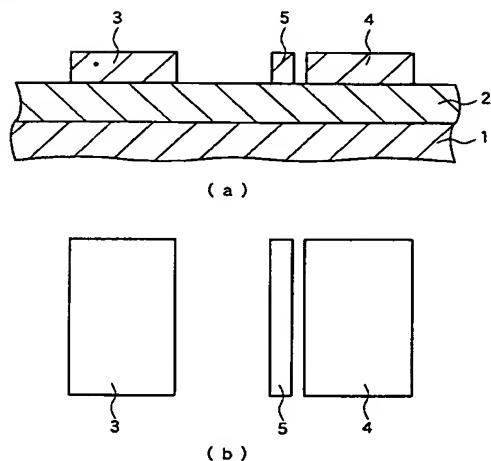
3a, 3b; 伝導帯

50

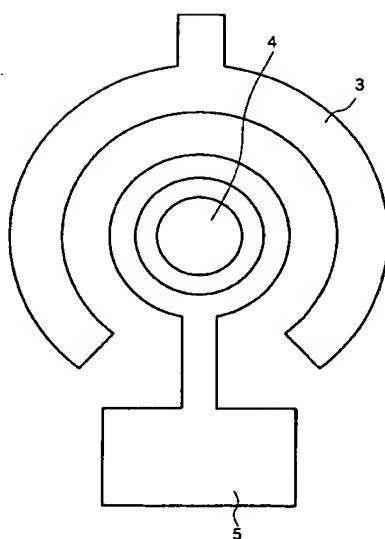
4 a, 4 b ; 價電子帶
 5 a, 5 b ; 捕獲準位
 6 a, 6 b ; 電子
 7 a, 7 b ; 正孔
 1 ; 基板
 2 ; 多結晶ダイヤモンド層
 3 ; 第 1 電極
 4 ; 第 2 電極
 5 ; 第 3 電極
 6 ; ランプ電源 M - 4 5 1 8
 7 ; 重水素ランプ L 7 2 9 3
 8 ; 紫外光
 9 ; ダイヤモンド膜紫外線センサ
 10 ; センサアンプ
 11 ; デジタルマルチメータ

10

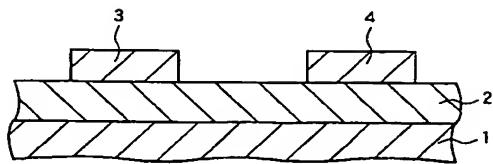
【図 1】



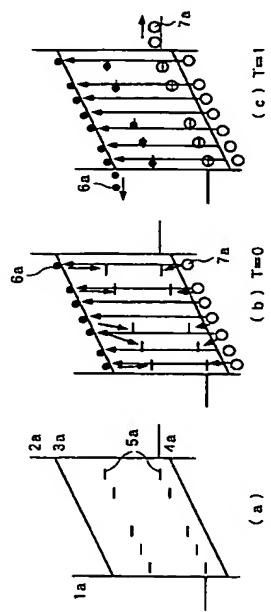
【図 2】



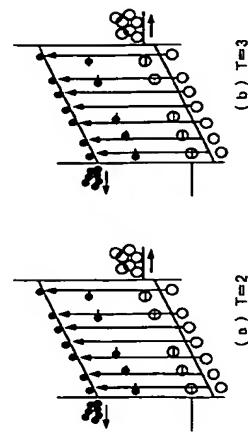
【図 3】



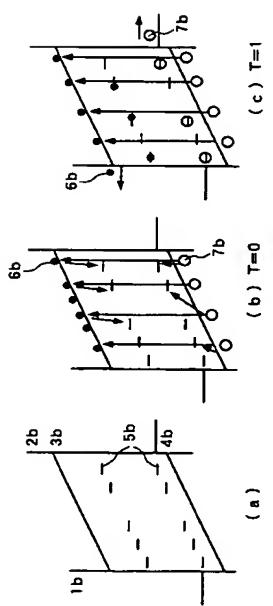
【図 4】



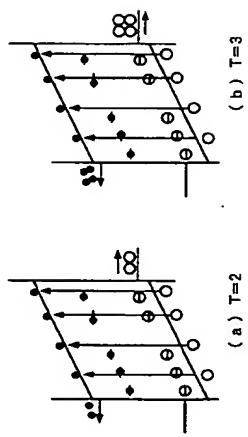
【図 5】



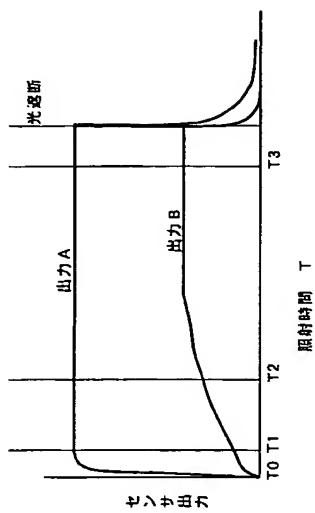
【図 6】



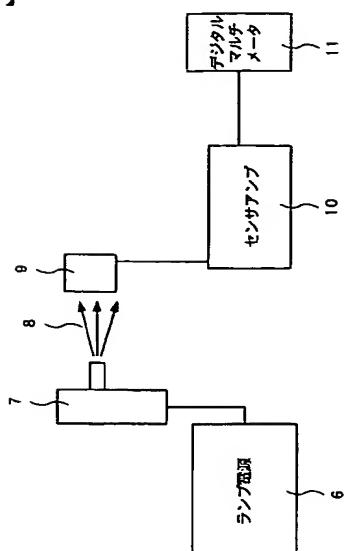
【図 7】



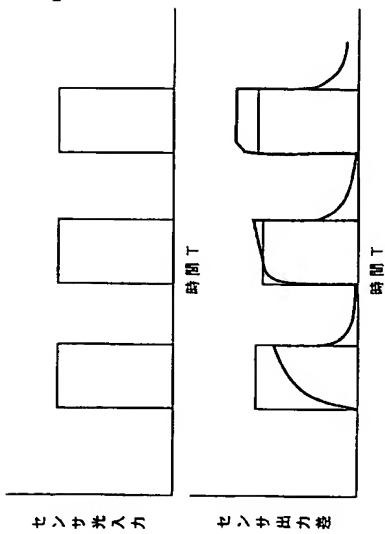
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 高松 弘行

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 井上 憲一

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

Fターム(参考) 2G065 AB05 BA02 CA08 CA23 CA25 DA20

5F088 AA11 AB03 BA02 BA04 CB01 CB08 CB15 CB18 CB20 DA05

FA05 FA09 FA14 GA04 LA05